

4

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

10.11.99

5299/6243

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年11月13日

REC'D 06 JAN 2000

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第323924号

出 願 人
Applicant(s):

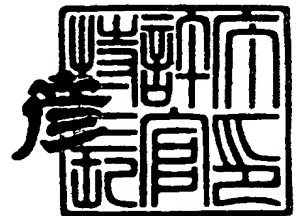
ダイキン工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-308762

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11079

【提出日】 平成10年11月13日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08F214/18

【発明の名称】 含フッ素エラストマーおよびその組成物

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 川▲崎▼ 一良

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 入江 正樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 野口 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

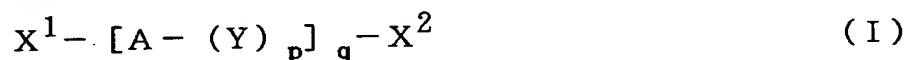
【発明の名称】 含フッ素エラストマーおよびその組成物

【特許請求の範囲】

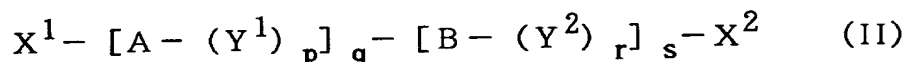
【請求項1】 架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーからなるフッ素ゴム組成物。

【請求項2】 重合開始剤および／またはモノマーの一つとしてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖および／または分岐鎖に与える化合物を用いて含フッ素モノマーを重合した後、重合生成物を酸で処理することを特徴とする請求項1記載の含フッ素エラストマーの製造法。

【請求項3】 式(I)：



または式(II)：



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基、 Y 、 Y^1 および Y^2 は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはニトリル基を有する2価の有機基、 A はエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、 B は非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、 p は0～10の整数、 q は1～5の整数、 r は0～10の整数、 s は1～3の整数である、ただし X^1 、 X^2 、 Y 、 Y^1 または Y のいずれか一つはカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基であり、 Y 、 Y^1 および Y^2 は A または B のセグメント中にランダムに入っているもよい)で示される、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマー。

【請求項4】 請求項1記載の含フッ素ゴム組成物を加硫して得られる含フッ素加硫ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な加硫系を提供する含フッ素エラストマー、その製造法および含フッ素ゴム組成物に関する。本発明によれば、機械的特性、特に圧縮永久歪みと耐熱性に優れた加硫ゴム組成物を提供することができる。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素エラストマー、特にテトラフルオロエチレン (TFE) 単位を中心とするパーフルオロエラストマーは、優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な環境下でのシール材などとして広く使用されている。

【0003】

しかし、技術の進歩に伴い要求される特性はさらに厳しくなり、航空宇宙分野や半導体製造装置分野、化学プラント分野では300℃以上の高温環境下におけるシール性が要求されている。

【0004】

かかる要求に対して、加硫系を工夫して耐熱性を向上させる試みが提案されている。それらの一つの方向として、ニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン加硫系（たとえば特開昭58-152041号公報参照）、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスアミノフェノール、テトラアミン化合物またはビスアミノチオフェノールによりオキサゾール環などの対応する架橋構造を形成させるオキサゾール加硫系（たとえば特開昭59-109546号公報、特開平8-104789号公報参照）が知られている。

【0005】

米国デュポン社の一連のPCT特許出願（WO97/19982号、WO98/23653号、WO98/23654号およびWO98/23655号各パンフレット）には、上記トリアジン加硫系、オキサゾール加硫系に加えてパーオキサイド加硫系での加硫速度の向上を目的とし、ニトリル基含有含フッ素エラスト

マーの末端をカルボニル含有末端基にすることが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開昭58-152041号公報、特開昭59-109546号公報および特開平8-104789号公報に記載されている加硫系で得られる加硫ゴムは、加硫可能な官能基はキュアサイトモノマーに由来する分岐鎖のみに存在するため、機械的強度や高温時の圧縮永久歪みが不十分である。

【0007】

また、前記一連のデュポン社の出願の明細書に記載されている発明は、加硫阻害を生じ得るスルホン酸末端基を低減することを本質的な目的としており、その手段として末端基をカルボニル含有基にしようとしている。すなわちカルボニル含有基を架橋点として加硫速度を改善しようとするのではなく、スルホン酸基を低減させることで加硫速度を向上させているのである。このことは、イオン化されたまたはイオン化し得るカルボニル含有末端基はエラストマーの粘度を高くするため、加熱して脱炭酸し粘度を下げるのが好ましいと記載されていることからわかる。なお、カルボニル含有末端基としてカルボキシ基、カルボン酸塩およびカルボキシアミド基があげられているが、得られた乳化重合物の凝析に金属塩を使用しているため、凝析され分離された加硫に供されるエラストマーのカルボニル含有末端基は実質的にカルボン酸金属塩やカルボキシアミド基となっており、これらの塩がエラストマーの粘度上昇を引き起こしているものと考えられる。また、この末端カルボニル含有基の脱炭酸処理は末端基を架橋に使用していないことを示している。

【0008】

さらに、デュポン社の発明における、末端基としてカルボニル含有基をもつニトリル基含有含フッ素エラストマーを用いた加硫系でも得られる加硫物の機械的強度や高温時の圧縮永久歪みは改善されていない。

【0009】

本発明は、機械的強度および高温での圧縮永久歪みが特に改善された加硫物を与える含フッ素エラストマーの新規な加硫系を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

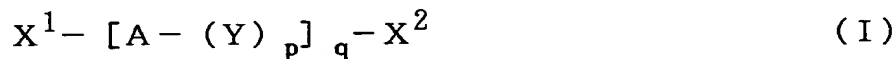
すなわち本発明は、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーからなるフッ素ゴム組成物、ならびに該含フッ素ゴム組成物を加硫して得られる含フッ素加硫ゴム組成物に関する。

【0011】

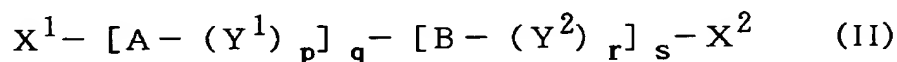
また、重合開始剤および／またはモノマーの一つとしてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖および／または分岐鎖に与える化合物を用いて含フッ素モノマーを重合した後、重合生成物を酸で処理することを特徴とする含フッ素エラストマーの製造法にも関する。

【0012】

さらに本発明は、式 (I) :



または式 (II) :



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基、 Y 、 Y^1 および Y^2 は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはニトリル基を有する2価の有機基、 A はエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、 B は非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、 p は0~10の整数、 q は1~5の整数、 r は0~10の整数、 s は1~3の整数である、ただし X^1 、 X^2 、 Y 、 Y^1 または Y のいずれか一つはカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基であり、 Y 、 Y^1 および Y^2 は A または B のセグメント中にランダムに入っているもよい)で示される、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する加硫可能な新規含フッ素エラストマーに関する。

【0013】

アルコキシカルボニル基のアルコキシル基としては、たとえば炭素数1~10

の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシル基があげられ、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい。

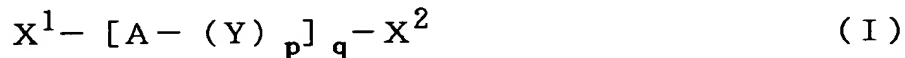
【0014】

【発明の実施の形態】

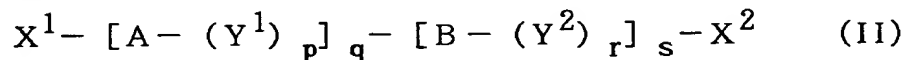
まず、本発明の加硫可能な含フッ素エラストマーについて説明する。

【0015】

本発明の含フッ素エラストマーは、式 (I) :



で示されるエラストマー性含フッ素ポリマーセグメント A を主鎖とするエラストマー、または式 (II) :



で示されるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A と非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント B とからなる主鎖をもつ多元含フッ素エラストマーである (式 (I) および式 (II) において、 X^1 、 X^2 、 Y 、 Y^1 、 Y^2 、 A 、 B 、 p 、 q 、 r および s は前記と同じである)。

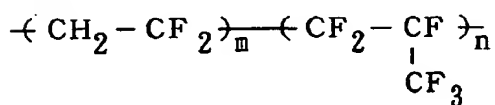
【0016】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント A としては、たとえば式 (1)

:

【0017】

【化 1】

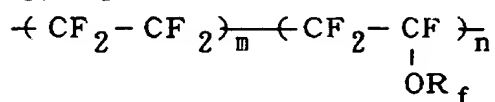


【0018】

(式中、 m は 85 ~ 60、 n は 15 ~ 40) もしくは式 (2) :

【0019】

【化 2】



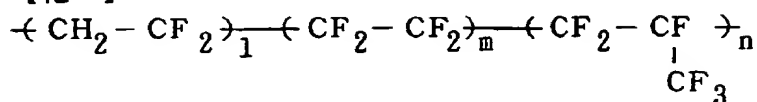
【0020】

(式中、mは95～50、nは5～50、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される2元共重合体ゴム、

式(3)：

【0021】

【化3】



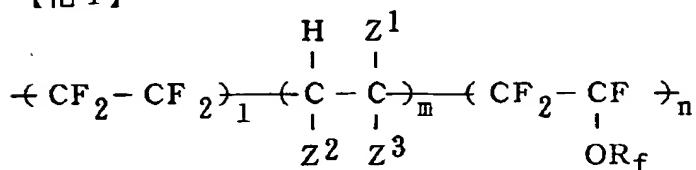
【0022】

(式中、lは85～20、mは0～40、nは15～40)で示される3元共重合体ゴム、

式(4)：

【0023】

【化4】



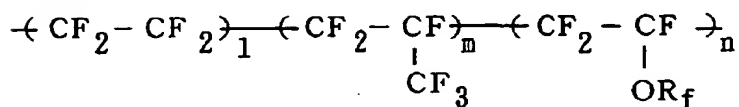
【0024】

(式中、lは95～45、mは0～10、nは5～45、Z¹、Z²およびZ³はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴム、

式(5)：

【0025】

【化5】



【0026】

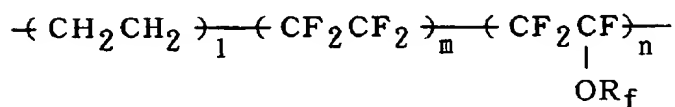
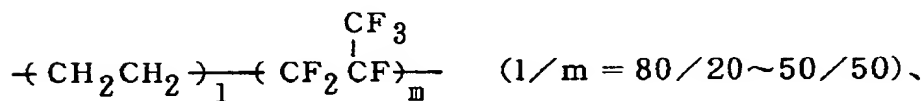
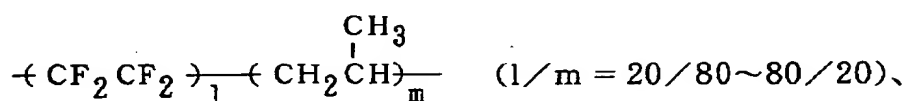
(式中、1は95～35、mは0～30、nは5～35、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴムなどのパーフルオロエラストマーセグメントがあげられる。

【0027】

さらに、

【0028】

【化6】



【0029】

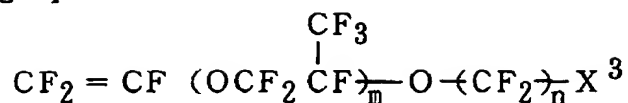
(1は1～80、mは0～80、nは10～50、R_fは前記と同じ)などの非パーフルオロエラストマーセグメントであってもよい。

【0030】

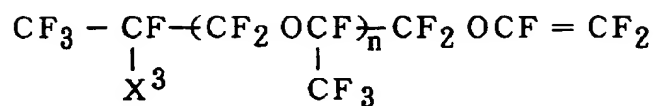
また、分岐鎖に架橋点を導入するためのY、Y¹、Y²としては、たとえばフッ化ビニリデン、CX₂=CX-R_f³CHRI (式中、XはH、FまたはCH₃、R_f³はフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、RはHまたはCH₃)で示されるヨウ素含有単量体、

【0031】

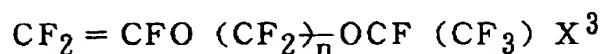
【化7】



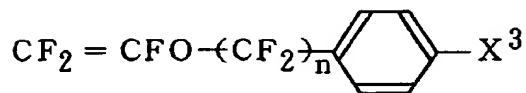
(式中、m は 0~5、n は 1~3)



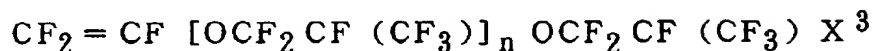
(n は 1~4)、



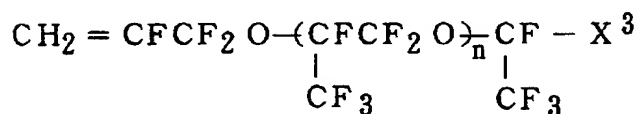
(n は 2~5)、



(n は 1~6)、



(n は 1~2)、または



[X³はCN、COOHまたはCOOR (Rは炭素数1~10のフッ素原子を含んでもよいアルキル基)である]

【0032】

で示されるニトリル基含有単量体、臭素含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられ、通常、ヨウ素含有単量体、ニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などが好適である。

【0033】

ヨウ素含有単量体としては、パーフルオロビニルエーテル化合物がその共重合性から好適である。たとえばパーフルオロ（6，6ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）や、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などが好適である。

【0034】

そのほか特公平5-63482号公報に記載されている一般式：

【0035】

【化8】

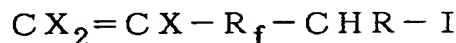


【0036】

（式中、Yはトリフルオロメチル基、nは0～2）で示されるフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

【0037】

また、特開平7-316246号公報に記載されている一般式：



（式中、Xは水素原子、フッ素原子またはメチル基、Rは水素原子またはメチル基、 R_f は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオロ-またはパーフルオロアルキレン基、またはフルオロ-またはパーフルオロオキシアルキレン基）で示されるヨウ化オレフィンなども使用できる。そのほか $\text{CF}_2=\text{CHI}$ なども好適に使用できる。

【0038】

これらのうち末端基 X^1 または X^2 の少なくとも一つがカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基である場合はニトリル基を含有する単位であるのが加硫反応性の点で好ましい。

【0039】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBとしては、フッ素原子を含み前記エラストマー性を有していなければ基本的には限定されず、非エラストマ

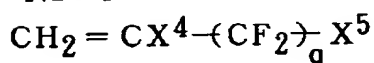
一性セグメントBをブロック共重合することによりえようとする特性・機能に合わせて選択すればよい。なかでも、機械的物性を付与するためには結晶融点が150℃以上である結晶性ポリマー鎖セグメントであることが好ましい。

【0040】

非エラストマー性セグメントBを構成しうる単量体のうち含フッ素単量体としては、たとえばTFE、CTFE、PAVE、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{X}$ (pは1～10の整数、XはFまたはCl)、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィン類；フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、

【0041】

【化9】



【0042】

(X^4 および X^5 はHまたはF、qは1～10の整数)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィン類の1種または2種以上があげられる。また、これらと共重合可能な単量体、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類の1種または2種以上も共重合成分として使用できる。

【0043】

これらのうち、耐薬品性、耐熱性の点から、主成分に用いる単量体としては含フッ素オレフィン単独または含フッ素オレフィン同士の組合せ、エチレンとTFEの組合せ、エチレンとCTFEの組合せが好ましく、特にパーハロオレフィンの単独またはパーハロオレフィン同士の組合せが好ましい。

【0044】

具体的には、

- (1) VdF/TFE (0～100/100～0)、特にVdF/TFE (70～99/30～1)、PTFEまたはPVdF；
- (2) エチレン/TFE/HFP (6～60/40～81/1～30)、3, 3

、3-トリフルオロプロピレン-1、2-トリフルオロメチル-3、3、3-トリフルオロプロピレン-1/PAVE (40~60/60~40)；

(3) TFE/CF₂=CF-R_f (非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、CF₂=CF-R_fが15モル%以下)；

(4) VdF/TFE/CTFE (50~99/30~0/20~1)；

(5) VdF/TFE/HFP (60~99/30~0/10~1)；

(6) エチレン/TFE (30~60/70~40)；

(7) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)；

(8) エチレン/CTFE (30~60/70~40)

などがあげられる。これらのうち、耐薬品性と耐熱性の点から、特にPTFEおよびTFE/CF₂=CF-R_fの非エラストマー性の共重合体が好ましい。

【0045】

また、非エラストマー性セグメントBを構成しうる単量体として、各種加硫のために前記した硬化部位を与える単位Y²を5モル%以下、好ましくは2モル%以下導入してもよい。

【0046】

非エラストマー性セグメントBのブロック共重合は、たとえばエラストマー性セグメントAの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性セグメントB用に変えることにより行なうことができる。

【0047】

非エラストマー性セグメントBの数平均分子量は、1,000~1,200,000、好ましくは3,000~400,000と広い幅で調整できる。

【0048】

また、エラストマー性セグメントAの構成単位の90モル%以上、特に95モル%以上をパーハロオレフィン単位とすることによりエラストマー性セグメントAに確実に非エラストマー性セグメントBをブロック共重合でき、しかも非エラストマー性セグメントBの分子量(重合度)を大きくすることができる。

【0049】

エラストマーの末端基であるX¹、X²としては、前記のとおりカルボキシル基

、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基である。末端基にこれらの官能基を導入する方法としては、後述する酸処理法があげられる。

【0050】

本発明の特徴は、架橋点となりうる X^1 、 X^2 、 Y 、 Y^1 、 Y^2 の少なくとも一つがカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基であることである。

【0051】

前記デュポン社の出願明細書にはカルボニル含有末端基を有する含フッ素エラストマーが記載されており、カルボニル基含有基としてカルボキシル基、カルボン酸塩およびカルボキシアミド基があげられている。しかし、同明細書ではこれらを区別することなく一括してカルボニル基含有基として扱っており、実際にカルボキシル基が主鎖の末端に存在しているかは不明である。本発明者らの知見によると、これらの国際公開公報に記載されている重合条件、とくにpH3.5～7.0という条件では末端基は実質的にカルボキシル基の金属塩またはアンモニウム塩となっており、アルコキシカルボニル基はもとより遊離のカルボキシル基も殆ど存在していないと考えられる。

【0052】

本発明のもう一つの特徴は、本発明の含フッ素エラストマーは、重合生成物そのものではなく、重合反応混合物から単離された状態の含フッ素エラストマーである点にある。したがって、加硫剤を加えるか、高エネルギー線を照射すれば加硫可能ないわゆるマス(mass)の状態にある。

【0053】

前記のように、乳化重合法に代表される重合上がりの重合生成物(エラストマー)は重合反応混合物から通常金属塩によって凝析して単離されたのち加硫される。したがって、たとえ重合生成物がカルボキシル基を有していたとしてもこの塩析段階でカルボン酸塩になり、遊離のカルボキシル基を含有する含フッ素エラストマーは現実として得られていない。このことが原因となって、加硫物の機械的強度および圧縮永久歪みの向上を妨げていたのである。

【0054】

このように加硫に供される状態での前記式 (I) および (II) で示される含フッ素エラストマーは従来存在していなかったのである。

【0055】

本発明の含フッ素エラストマー中のカルボキシル基とアルコキシカルボニル基の含有量は、0.1～5モル%、特に0.5～2モル%であるのが好ましい。ただし、他の加硫可能な官能基（たとえばニトリル基など）を含む場合はそれらとの合計量が前記の範囲であるのが好ましい。

【0056】

またその結合位置としては、得られる加硫物の物性がより向上する点から、主鎖の末端 X^1 、 X^2 が好ましい。

【0057】

本発明の含フッ素エラストマーは、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの重合法により製造することができる。

【0058】

重合開始剤としては、好ましくはカルボキシル基またはカルボキシル基を生成し得る基（たとえば酸フルオライド、酸クロライド）をエラストマー末端に存在させ得るものが用いられる。具体例としては、たとえば過硫酸アンモニウム (APS)、過硫酸カリウム (KPS) などがあげられる。

【0059】

また、分子量の調整に通常使用される連鎖移動剤を使用してもよいが、末端に導入されるカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を生成し得る基の割合が低下するため、できるだけ使用しない方がよい。ただし、連鎖移動剤が前記基をエラストマー末端に存在させ得るものであれば、この限りではない。連鎖移動剤を使用しない場合、分子量は重合を低圧、たとえば 2 MPa・G 未満、好ましくは 1 MPa・G 以下で行なうことにより調整すればよい。その他の重合条件は、特に制限されないが、カルボキシル基を末端および／または分岐鎖に有する重合生成物を後述する酸処理を経ずに得るためには、重合系の pH を 3 以下の強酸性とするのが好ましい。

【0060】

かくして得られた重合生成物は重合条件によっては遊離のカルボキシル基が含まれていないものもあるが、それらもつぎの酸処理を施すことにより、遊離のカルボキシル基に変換することができる。

【0061】

本発明の重要な特徴の一つは重合生成物を酸処理することにより、重合生成物に存在しているカルボン酸の金属塩やアンモニウム塩などの基をカルボキシル基に変換することにある。酸処理法としては、たとえば塩酸、硫酸、硝酸などにより洗浄するか、これらの酸で重合反応後の混合物の系を pH 3 以下にする方法が適当である。

【0062】

この酸処理は、重合反応混合物から重合生成物を凝析により単離する際の凝析手段として適用するのが、工程の簡略化の点から好ましい。または、重合混合物を酸処理し、その後凍結乾燥などの手段で重合生成物を単離してもよい。さらに超音波などによる凝析や機械力による凝析などの方法も採用できる。

【0063】

本発明はさらに、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマー、特に前記式 (I) および式 (II) で示される含フッ素エラストマーからなるフッ素ゴム組成物に関する。

【0064】

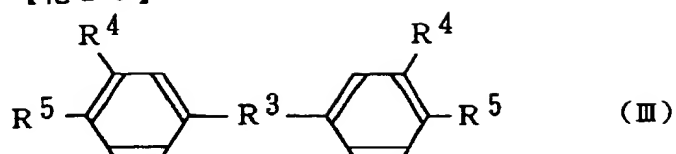
本発明の含フッ素ゴム組成物は架橋剤を使用しない架橋方法、たとえば電子線照射法、放射線照射法、紫外線照射法などの高エネルギー線照射法で架橋することもできるが、好ましくはカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基と反応可能な架橋剤、特にオキサゾール（チアゾール）架橋系に使用される架橋剤を配合する。

【0065】

オキサゾール（チアゾール）架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式 (III) :

【0066】

【化10】

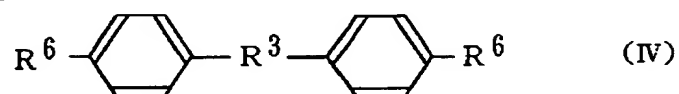


【0067】

(式中、 R^3 は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基または結合手であり、 R^4 および R^5 は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ である)で示されるビスアミノ(チオ)フェノール系加硫剤、式(IV)：

【0068】

【化11】



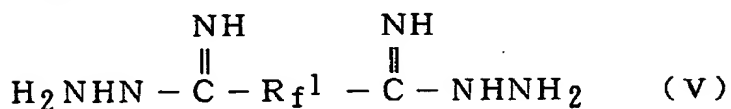
(式中、 R^3 は前記と同じ、 R^6 は $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_2 \end{smallmatrix}$ または $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$)で示されるビスアミドラゾン系加硫剤、式(V)または(VI)：

【0069】

で示されるビスアミドラゾン系加硫剤、式(V)または(VI)：

【0070】

【化12】

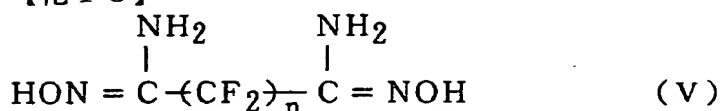


【0071】

(式中、 R_f^1 は炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基)、

【0072】

【化13】



【0073】

(式中、nは1～10の整数)で示されるビスアミドキシム系加硫剤などがあげられる。これらのビスアミノ(チオ)フェノール系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、本発明の含フッ素エラストマーが有するカルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環(チアゾール環)を形成し、加硫物を与える。

【0074】

特に好ましい加硫剤としては複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基または3-アミノ-4-メルカプトフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たとえば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフェノール)AF)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

【0075】

加硫剤の配合量は、好ましくはエラストマー100重量部に対して0.1～10重量部である。

【0076】

本発明の組成物において、必要に応じて含フッ素エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の加硫剤や加硫促進剤を1種またはそれ以上配合してもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、公知のフッ素ゴムを混合してもよい。

【0077】

本発明の組成物は、上記の各成分を、通常のゴム用加工機械、たとえば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。その他、密閉式混合機を用いる方法やエマルジョン混合か

ら共凝析する方法によっても調製することができる。

【0078】

上記組成物から予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は押出後も形を保持することが可能なので、架橋剤を使用せずに押出した予備成形体をそのまま用いることができる。もちろん架橋剤を使用してスチームなどによる加熱架橋を施した予備成形体を用いることも可能である。またＯーリングなどの型物製品で未架橋状態では離型後も形を保持することが困難な場合は、架橋剤を使用してあらかじめ架橋した予備成形体を用いることにより実施可能となる。

【0079】

本発明においてビスアミノフェノールなどの架橋剤を用いてオキサゾール加硫を行なう場合、通常のフッ素ゴムの加硫条件下で行なうことができる。たとえば、金型に入れ、加圧下において120～200℃で1～60分間保持することによって、プレス加硫を行ない、続いて120～320℃の炉中で0～48時間保持することによってオープン加硫を行なうと、加硫ゴムを得ることができる。また公知のフッ素ゴムの加硫方法、たとえばポリアミン加硫やポリオール加硫、パーオキサイド加硫の配合にビス（アミノフェノール）AFを添加して併用加硫することもできる。

【0080】

本発明はかくして得られる加硫物にも関する。本発明の加硫物は含フッ素エラストマーの末端基をも架橋点としてオキサゾール架橋できるので、従来にない高い機械的強度を与える。それ以上に、驚くべきことに特にシール材として不可欠なシール性を評価する基準である圧縮永久歪みが大幅に小さくなっており、しかも高温時の圧縮永久歪みも3分の1に小さくなっている。

【0081】

本発明の加硫物はつぎの表1、表2および表3に示す分野の各種成形品として有用である。

【0082】

【表1】

表 1

業界	分野	最終製品	最終品	部品
電気	平導体関連	平導体製造装置 液晶パネル製造装置 プラズマパネル製造装置	CVD装置 ドライエッチング装置 ウェットエッチング装置 酸化拡散装置 スパッタリング装置 アッシング装置 洗浄装置 イオン注入装置	O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイアフラム、ホース
	輸送機	自動車	エンジン並びに周辺装置	ガスケット、シャフトシール、バルブシステムシール、シール材、ホース
化学	航空機	航空機	燃料系統	パッキン、バルブ、チューブ、ダイアフラム、シール材
	ロケット	ロケット	燃料系統	パッキン、バルブ、チューブ、ダイアフラム、シール材
	船舶	船舶	燃料系統	パッキン、バルブ、チューブ、ダイアフラム、シール材
	化学品	プラント	医薬、農薬、塗料、樹脂、等化学品製造工程 (石油)	パッキン、バルブ、チューブ、ダイアフラム、シール材
機械	薬品	医薬品	薬栓	薬栓
	写真	現像機	フィルム現像機	ロール
	印刷	印刷機械	X線フィルム現像機	ロール
	塗装	塗装設備	印刷ロール 塗装ロール	ロール
食品	分析・理化学機			チューブ
	プラント		食品製造工程	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
金属	鉄鋼	鉄板加工設備	鉄板加工ロール	ロール

【0083】

【表2】

表 2

業界	基本ニーズ
電気	耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性
輸送機	耐熱性、耐アミン性
	耐熱性、耐アミン性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
	耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
化学	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
	クリーン性
機械	耐薬品性
	耐薬品性
	耐溶剤性
	耐溶剤性
食品	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
金属	耐熱性、耐酸性

【0084】

【表3】

表 3

業界	具 体 名 称
電気	該当製品装置のゲートバルブのOリング、シール材
	該当製品装置のクォーツウィンドウのOリング、シール材
	該当製品装置のチャンバーのOリング、シール材
	該当製品装置のゲートのOリング、シール材
	該当製品装置のベルジャーのOリング、シール材
	該当製品装置のカップリングのOリング、シール材
	該当製品装置のポンプのOリング、シール材
	該当製品装置の半導体用ガス制御装置のOリング、シール材
	レジスト現像液、剥離液用のOリング、シール材
	ウェハー洗浄液用のOリング、シール材
	該当製造装置のポンプのダイヤフラム
	レジスト現像液、剥離液用のホース
	ウェハー洗浄液用のホース、チューブ
	ウェハー搬送用のロール
	レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング
	ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング
	ウェットエッチング槽のライニング、コーティング
輸送機	エンジンヘッドガスケット
	メタルガスケット
	クランクシャフトシール
	カムシャフトシール
	バルブステムシール
	マニホールドパッキン
	オイルホース
	ATFホース
	インジェクターOリング
	インジェクターパッキン
化学	燃料ポンプOリング、ダイヤフラム
	燃料ホース
機械	現像ロール
	現像ロール
	グラビアロール
	ガイドロール
	磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール
	磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール
	各種コーティングロール
食品	
金属	

【0085】

特に具体的には次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

【0086】

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV/O₃洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

(4) 研磨装置

CMP装置

(5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

【0087】

【実施例】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

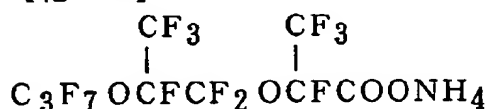
【0088】

実施例 1

着火源をもたない内容積 3 リットルのステンレス製オートクレーブに、純水 1 リットルおよび乳化剤として

【0089】

【化 14】



【0090】

10 g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩 0.09 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpm で攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) の混合ガス (TFE/PMVE = 25/75 モル比) を、内圧が 8.0 kgf/cm²G になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 527 mg/ml の濃度の水溶液 10 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0091】

重合の進行により内圧が、7.0 kgf/cm²G まで降下した時点で、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN (CNVE) 3 g を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が 8.0 kgf/cm²G になるように、TFE を 4.7 g および PMVE 5.3 g をそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にとも

ない同様に TFE、PMVE を圧入し、 $7 \sim 8 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$ のあいだで、昇圧、降圧を繰り返すと共に、TFE と PMVE の合計量が 70 g 、 130 g 、 190 g および 250 g となった時点でそれぞれ CNVE 3 g を窒素圧で圧入した。

【0092】

重合反応の開始から 19 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が、 300 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 21.2 重量% の水性分散体 1330 g をえた。

【0093】

この水性分散体のうち 1196 g を水 3588 g で希釈し、3.5 重量% 塩酸水溶液 2800 g 中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後 5 分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに 2 kg の HCFC-141b 中にあけ、5 分間攪拌し、再びろ別した。この後この HCFC-141b による洗浄、ろ別の操作をさらに 4 回繰り返したのち、 60°C で 72 時間真空乾燥させ、 240 g のポリマーを得た。

【0094】

^{19}F -NMR 分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CNVE = $56.6/42.3/1.1$ モル% であった。赤外分光分析により測定したところ、図 1 に示すチャートが得られた。

【0095】

図 1 のチャートにおいて、カルボキシル基の特性吸収が 1774.9 cm^{-1} 、 1808.6 cm^{-1} 、 3557.5 cm^{-1} および 3095.2 cm^{-1} 付近に認められる。

【0096】

得られた含フッ素エラストマー (CN 含有エラストマー) と架橋剤である 2,2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン [ビス (アミノフェノール) AF] と充填材であるカーボンブラック (Can carb 社製 Thermax N-990) とを重量比 $100/2/20$ で混合し、オープンロールにて混練して加硫可能な含フッ素ゴム組成物を調製した。

【0097】

この含フッ素ゴム組成物をフッ素樹脂フィルムに挟み、180℃で10分間プレス後空冷してプレス加硫を行なった。このプレス加硫物（厚さ0.1～0.25mm）に対し、表4に記載の条件で2段階のオープン加硫を施し、加硫物を得た。この加硫物の加硫性、常態物性、圧縮永久歪みおよび耐プラズマ性について測定した結果を表4に示す。

【0098】

（加硫性）

各加硫用組成物についてJSR型キュラストメーターII型により、表4に記載の温度にて加硫曲線を求め、最低粘度（ η_{min} ）、最高粘度（ η_{max} ）、誘導時間（ T_{10} ）および最適加硫時間（ T_{90} ）を求める、

（常態特性）

JIS K6301に準じて常態（25℃）での100%モジュラス、引張強度、引張伸びおよび硬度（JIS A硬度）を測定する。

【0099】

（圧縮永久歪み）

JIS K6301に準じて200℃70時間、200℃168時間、230℃70時間および230℃168時間後の圧縮永久歪みを測定する。

【0100】

（耐プラズマ性）

（株）サムコインターナショナル研究所製のプラズマドライクリーナー モデルPX-1000を用い、真空圧50mTorr、酸素流量200cc/min、電力400W、周波数13.56KHzの条件でプラズマを発生させ、リアクティブイオンエッチング（RIE）条件に従って試料（20×20×0.2mm）に30分間照射する。

【0101】

耐プラズマ性は照射後の重量減少度により評価する。

【0102】

重量減少度

プラズマ照射前後の試料重量を 100 分の 1 mg 単位で測定し、次式により被照射単位面積 (mm^2) あたりの重量減少度 ($\% / \text{cm}^2$) を算出する。

【0103】

【数 1】

$$\text{重量減少度 (\%)} = \frac{\text{照射前重量 (mg)} - \text{照射後重量 (mg)}}{\text{試料被照射面積 (mm}^2\text{)} \times \text{照射前重量 (mg)}} \times 100$$

【0104】

なお、照射を上方から試料に垂直に行なう R I E 条件で行なっているため、試料の被照射部分 (面積) は試料上面積の 400 mm^2 ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) である。

【0105】

比較例 1 (トリアジン加硫系)

実施例 1 で得た CN 含有エラストマー 100 重量部に加硫剤としてビスアミノフェノール A F に代えてテトラフェニルスズを 3 重量部配合し、カーボンブラックとして S R F カーボンブラックを 10 重量部配合したほかは実施例 1 と同様に表 4 に示す条件で加硫し、加硫物を得た。この加硫物について実施例 1 と同様にして加硫性および各物性を測定した。結果を表 4 に示す。

【0106】

【表4】

表 4

	実施例 1	比較例 1
配合		
CN含有ポリマー	100	100
テトラフェニルスズ	—	3
ビス (アミノフェノール) AF	2	—
MT カーボン	20	—
SRF カーボン	—	10
加硫性	180℃	200℃
ν min (kgf)	0.8	0.4
ν max (kgf)	4.2	2.7
T10 (min)	2.4	0.3
T90 (min)	6.6	19.0
加硫条件		
プレス加硫	180℃×10分間	180℃×10分間
オープン加硫	200℃×18時間 + 288℃×18時間	204℃×18時間 + 288℃×18時間
常態物性		
100%モジュラス(kgf/cm ²)	115	65
引張強度 (kgf/cm ²)	219	138
伸び (%)	150	140
硬度 (JIS A)	75	70
圧縮永久ひずみ (%)		
200℃×70h	6	19
200℃×168h	9	24
230℃×70h	7	—
230℃×168h	10	—
耐プラズマ性 [重量減少(%)]		
O ₂	0.25	—
CF ₄	0.29	—

【0107】

【発明の効果】

本発明によれば、新たな加硫系が適用できる新規な含フッ素エラストマーおよび、該エラストマーを加硫して得られる機械的強度および圧縮永久歪み、特に高温時の圧縮永久歪みを大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

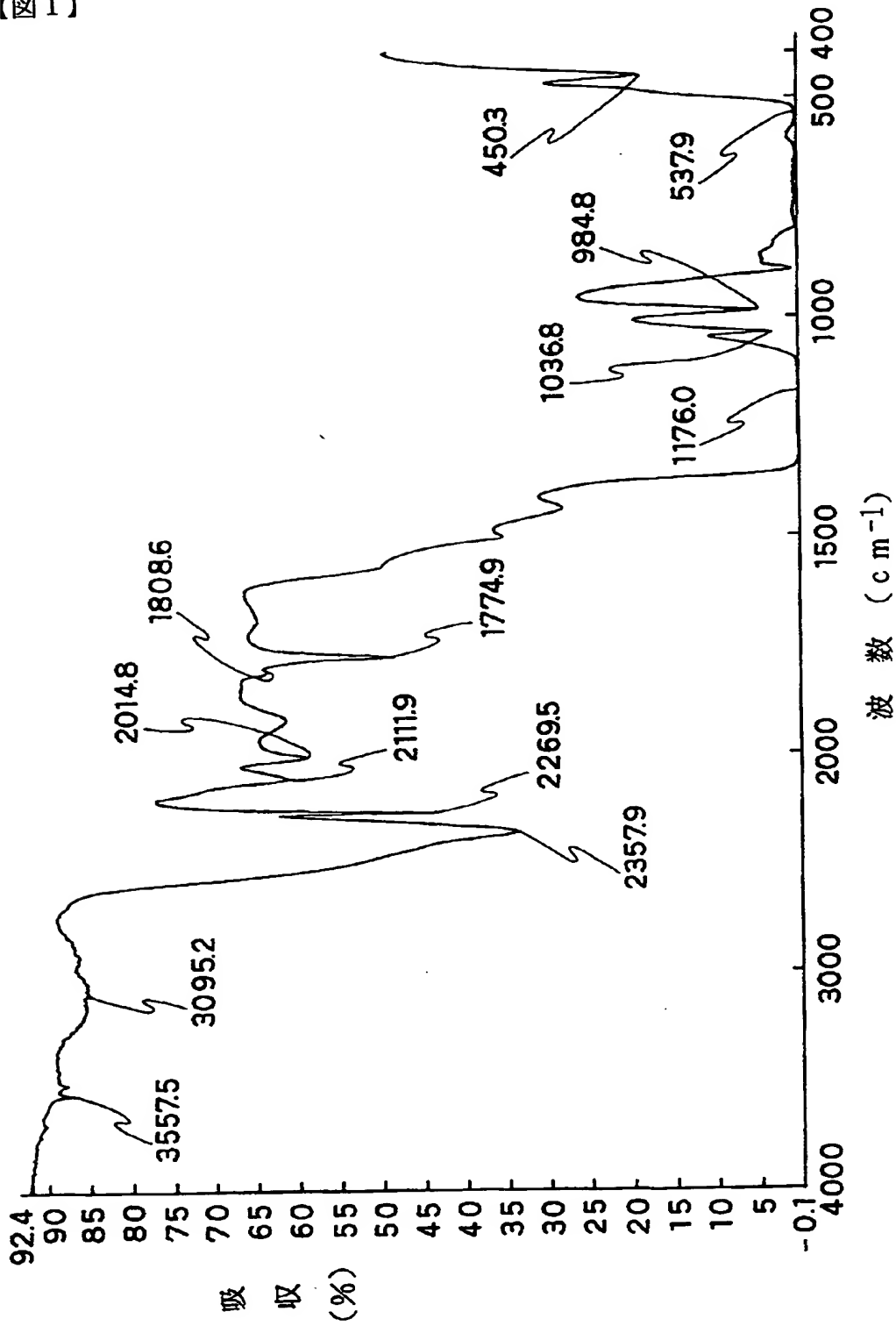
【図1】

実施例 1 で得られた本発明の含フッ素エラストマーの赤外分光分析のチャートである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的強度および高温での圧縮永久歪みが特に改善された加硫物を与える含フッ素エラストマーの新規な加硫系を提供する。

【解決手段】 架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーからなるフッ素ゴム組成物。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ
ンタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100065226

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NSビ
ル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町2-2-22 NSビル7
階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】 佐木 啓二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社